POLYISOCYANATE COMPOSITION

Publication number: JP2002293873

Publication date:

2002-10-09

Inventor:

ASAHINA YOSHIYUKI; KATAGAWA HIRONORI

Applicant:

ASAHI CHEMICAL CORP

Classification:

- international: C08G18/79; C09D175/04; C08G18/00; C09D175/04;

(IPC1-7): C08G18/79; C09D175/04

- european:

Application number: JP20010104085 20010403 Priority number(s): JP20010104085 20010403

Report a data error here

Abstract of JP2002293873

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polyisocyanate composition capable of realizing an excellent curing property and an excellent film strength. SOLUTION: The polyisocyanate composition is obtained by mixing a specific polyisocyanate derived from an aliphatic diisocyanate and a polyisocyanate derived from an alicyclic diisocyanate. A urethane-based paint having the above composition as a curing agent, can form a film excellent in both curing property and film hardness.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2002-293873 (P2002-293873A)

(43)公開日 平成14年10月9日(2002.10.9)

(51) Int.Cl.7

識別記号

FΙ

テーマコード(参考)

C 0 8 G 18/79 C 0 9 D 175/04 C 0 8 G 18/79

Z 4J034

C 0 9 D 175/04

4J038

審査請求 未請求 請求項の数5 OL (全 7 頁)

(21)出願番号

特願2001-104085(P2001-104085)

(71)出顧人 000000033

旭化成株式会社

(22)出願日

平成13年4月3日(2001.4.3)

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72)発明者 朝比奈 芳幸

宮崎県延岡市旭町6丁目4100番地 旭化成

株式会社内

(72)発明者 片川 洋徳

宮崎県延岡市旭町6丁目4100番地 旭化成

株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリイソシアネート組成物

(57) 【要約】

【課題】 優れた硬化性、塗膜強度を実現しうるポリイソシアネート組成物の提供。

【解決手段】 脂肪族ジイソシアネートから誘導される 特定のポリイソシアネート及び脂環族ジイソシアネート から誘導されるポリイソシアネートを混合したポリイソ シアネート組成物を硬化剤としたウレタン系塗料は硬化 性と塗膜硬度がともに優れた塗膜を形成できる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記成分1)、2)を含むことを特徴と する、ポリイソシアネート組成物。

- 1) 脂肪族ジイソシアネートから誘導される下記(1) から(3)をすべて満足するポリイソシアネート
- (1) イソシアネート基平均数が4.5~20
- (2) ジイソシアネートモノマー濃度 1wt%以下
- (3) 粘度 5000~10000mPa·s/25
- 2) 脂環族ジイソシアネートから誘導されるポリイソシ 10 アネート

【請求項2】 脂肪族ジイソシアネートから誘導される ポリイソシアネートが、環状3量体化反応により得られ るポリイソシアネートであることを特徴とする、請求項 1記載のポリイソシアネート組成物。

【請求項3】 脂肪族ジイソシアネートから誘導される ポリイソシアネートが、ポリイソシアネート脂肪族ジイ ソシアネートと少なくとも1種のアルコールを反応した 後、或いは同時に環状3量化反応を行って得られるポリ イソシアネートであることを特徴とする、請求項1また 20 は2記載のポリイソシアネート組成物。

【請求項4】 脂肪族ジイソシアネートから誘導される ポリイソシアネートと脂環族ジイソシアネートから誘導 されるポリイソシアネートとの質量混合割合が、10/ 90~90/10であることを特徴とする、請求項1~ 3のいずれかに記載のポリイソシアネート組成物。

【請求項5】 ポリオールと請求項1~4のいずれかに 記載のポリイソシアネート組成物を含むことを特徴とす る、塗料組成物。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、硬化性、塗膜硬 度、耐酸性に優れた2液ウレタン系塗料組成物に適した ポリイソシアネート組成物に関する。

[0002]

【従来の技術】従来、自動車塗装に代表される高性能、 高意匠性塗料系において、顔料を含む着色ベースコート 上に塗装されるトップコートクリアー塗料はメラミン系 硬化剤を含む焼き付けアクリル塗料が一般に使用されて いた。しかしながら、上記アクリルメラミン系塗料は耐 40 酸性雨性に劣り、硬化温度が高く、そのため多くの提案 がなされている。ポリオールとポリイソシアネートを含 むウレタン系塗料に関する提案がある。例えば、特開昭 60-13859号公報、特表平6-510087号公 報では、HDI(ヘキサメチレンジイソシアネート)及 び IPDI (イソホロンジイソシアネート) から得られ るポリイソシアネートを混合した硬化剤のウレタン系塗 料が記載されている。これらの技術は塗膜硬度に優れ良 好な耐酸性のある塗膜を形成するが、更なる硬化性の向 上が求められていた。

[0003]

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、優れ た硬化性と塗膜硬度が得られる硬化剤組成物およびそれ を用いたウレタン系塗料組成物を提供することにある。 [0004]

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題 に鑑み検討を進めた結果、特定のポリイソシアネートを 硬化剤とするウレタン塗料組成物を用いることにより課 題を解決しうることを見出し、本願発明に到った。 即ち、本発明は下記の通り。

- 1. 下記成分1)、2)を含むことを特徴とする、ポリ イソシアネート組成物。
- 1) 脂肪族ジイソシアネートから誘導される下記(1) から(3)をすべて満足するポリイソシアネート
- (1) イソシアネート基平均数が4.5~20
- (2) ジイソシアネートモノマー濃度 1wt%以下
- (3) 粘度 5000~10000mPa·s/25 \mathcal{C}
- 2) 脂環族ジイソシアネートから誘導されるポリイソシ アネート

【0005】2. 脂肪族ジイソシアネートから誘導され るポリイソシアネートが、環状3量体化反応により得ら れるポリイソシアネートであることを特徴とする、1. 記載のポリイソシアネート組成物。

- 3. 脂肪族ジイソシアネートから誘導されるポリイソシ アネートが、ポリイソシアネート脂肪族ジイソシアネー トと少なくとも1種のアルコールを反応した後、或いは 同時に環状3量化反応を行って得られるポリイソシアネ ートであることを特徴とする、1. または2. 記載のポ 30 リイソシアネート組成物。
 - 4. 脂肪族ジイソシアネートから誘導されるポリイソシ アネートと脂環族ジイソシアネートから誘導されるポリ イソシアネートとの質量混合割合が、10/90~90 /10であることを特徴とする、1.~3.のいずれか に記載のポリイソシアネート組成物。
 - 5. ポリオールと1. ~4. のいずれかに記載のポリイ ソシアネート組成物を含むことを特徴とする、塗料組成

【0006】以下本発明を詳述する。本発明に用いる脂 肪族ジイソシアネートとしては、炭素数4~30のもの が、例えば、テトラメチレン-1, 4-ジイソシアネー ト、ペンタメチレン-1,5-ジイソシアネート、HD I、2, 2, 4-トリメチル-ヘキサメチレン-1, 6 - ジイソシアネート、脂環族ジイソシアネートとしては 炭素数8~30のものが好ましく、脂環族ジイソシアネ ートとしてはイソホロンジイソシアネート、1,3-ビ ス(イソシアネートメチル)-シクロヘキサン、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート等を挙 げることが出来る。なかでも、耐候性、工業的入手の容 50 易さから、HDI、IPDIが好ましい。

【0007】脂肪族ジイソシアネートはオリゴマー化さ れポリイソシアネートとなる。オリゴマー化の方法によ り、ポリイソシアネートはビウレット結合、尿素結合、 イソシアヌレート結合、ウレトジオン結合、ウレタン結 合、アロファネート結合、オキサジアジントリオン結合 等を含むことができる。中でも、環状 3 量化により生成 するイソシアヌレート結合は耐熱、耐候性に優れ好まし い。脂肪族ジイソシアネートの環状3量化の前、或いは 同時に脂肪族ジイソシアネートとアルコールを反応させ ることがイソシアネート基平均数 (統計的数平均分子量 10 1分子当たりのイソシアネート基の数)の高いポリイソ シアネートを得るために好ましい。そのアルコールとし ては、低分子量ポリオールと高分子量ポリオールがあ る。低分子量ポリオールとしてはジオール類、トリオー ル類、テトラオール類などがある。

【0008】ジオール類としては例えば、エチレングリ コール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコー ル、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、 トリプロピレングリコール、1.2-プロパンジオー ル、1,3-プロパンジオール、1,2-ブタンジオー ル、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオー ル、2,3-ブタンジオール、2-メチル-1,2-プ ロパンジオール、1,5-ペンタンジオール、2-メチ ルー2, 3-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオー ル、1,2-ヘキサンジオール、2,5-ヘキサンジオ ール、2-メチル-2,4-ペンタンジオール、2,3 -ジメチル-2, 3-ブタンジオール、2-エチルーへ キサンジオール、1,2-オクタンジオール、1,2-デカンジオール、2,2,4-トリメチルペンタンジオ ール、2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオ ール、2、2-ジエチル-1,3-プロパンジオールな どがあり、

【0009】トリオール類としては、例えばグリセリ ン、トリメチロールプロパンなどがあり、テトラオール 類としては、例えばペンタエリトリトールなどがある。 高分子量ポリオールとしてはポリエステルポリオール、 ポリエーテルポリオールなどがある。

【0010】ポリエステルポリオールとしては、例えば コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、ダイマー酸、無水 マレイン酸、無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル 酸等のカルボン酸の群から選ばれた二塩基酸の単独また は混合物と、低分子量ポリオールの単独または混合物と の縮合反応によって得られるポリエステルポリオール及 び例えば ε -カプロラクトンを低分子量ポリオールで開 環重合して得られるようなポリカプロラクトン類等が挙 げられる。特にポリカプロラクトン類が耐候性などから 好ましい。

【0011】これらのポリエステルポリオールは芳香族 ジイソシアネート、脂肪族、脂環族ジイソシアネートま たはこれらから得られるポリイソシアネートで変成する 50

ことができる。この場合、特に脂肪族、脂環族ジイソシ アネートまたはこれらから得られるポリイソシアネート を用いることが耐候性、耐黄変性などから好ましい。

【0012】ポリエーテルポリオール類としては、低分 子量ポリオールの単独または混合物に、例えばリチウ ム、ナトリウム、カリウムなどの水酸化物、アルコラー ト、アルキルアミンなどの強塩基性触媒、金属ポルフィ リン、ヘキサシアノコバルト酸亜鉛錯体などの複合金属 シアン化合物錯体などを使用して、エチレンオキサイ ド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、シク ロヘキセンオキサイド、スチレンオキサイドなどのアル キレンオキサイドの単独または混合物を低分子量ポリオ ールにランダムあるいはブロック付加して得られるポリ エーテルポリオール類、更にエチレンジアミン類等のポ リアミン化合物にアルキレンオキサイドを反応させて得 られるポリエーテルポリオール類及び、これらポリエー テル類を媒体としてアクリルアミド等を重合して得られ る、いわゆるポリマーポリオール類等が含まれる。

【0013】前記低分子量ポリオールとしては、前記に 加え、

- の 例えばジクリセリン、ジトリメチロールプロパン、 ジペンタエリスリトールなど
- ② 例えばエリトリトール、D-トレイトール、L-ア ラビニトール、、リビトール、キシリトール、ソルビト ール、マンニトール、ガラクチトール、ラムニトール等 糖アルコール系化合物
- ③ 例えばアラビノース、リボース、キシロース、グル コース、マンノース、ガラクトース、フルクトース、ソ ルボース、ラムノース、フコース、リボデソース等の単 糖類、
- ④ 例えばトレハロース、ショ糖、マルトース、セロビ オース、ゲンチオビオース、ラクトース、メリビオース などの二糖類、
- ⑤ 例えばラフィノース、ゲンチアノース、メレチトー スなどの三糖類
- ⑥ たとえはスタキオースなどの四糖類 などがある。ポリオールの添加割合は脂肪族ジイソシア ネートに対して1~20wt%が好ましい。

【0014】環状3量化反応は触媒を用いて行うことが できる。そのための触媒として、一般に塩基性物質が好 ましく、例えば下記がある。

- 1) トリメチルヒドロキシアンモニウム、トリエチルヒ ドロキシアンモニウム、テトラメチルアンモニウム、テ トラエチルアンモニウムなどの4級アンモニウムやそれ
- 2) 酢酸、カプロン酸などのアルキルカルボン酸の錫、 亜鉛、鉛などのアルキル金属塩
- 3) ナトリウム、カリウムなどの金属アルコラート
- 4) ヘキサメチルジサラザンなどのアミノシリル基含有 化合物

触媒濃度は、通常、ジイソシアネートに対して10pp m~5wt%の範囲から選択される。

【0015】反応は溶媒を用いて行うこともできる。溶 媒を用いる場合は、イソシアネート基に対して不活性な 溶媒を用いるべきである。反応温度は通常20~160 ℃、好ましくは40~130℃である。反応終点は、後 述するアルコールによりことなるが、収率は30%以 上、75%以下となる。反応が目的の収率に達したなら ば、例えば、スルホン酸、リン酸、リン酸エステルなど の酸性物質により触媒を失活させ、反応を停止する。未 10 反応ジイソシアネートおよび溶媒を薄膜蒸発器、抽出な どにより除去し、イソシアヌレート構造を有するポリイ ソシアネートを得ることができる。

【0016】得られたポリイソシアネート中の未反応ジ イソシアネート濃度は1wt%以下であり、好ましくは 0. 5wt%が好ましい。低いジイソシアネート濃度は 環境衛生的に好ましいばかりでなく、硬化性の点でも好 ましい。得られたポリイソシアネートの25℃における 粘度は5000~10000mPa·sであり、好ま しくは5000~5000mPa·sである。イソシ アネート基平均数は4.5~20、好ましくは4.5~ 15である。さらに好ましくは $5.0 \sim 12$ である。イ ソシアネート基の反応性は同じであっても、このような イソシアネート基平均数の範囲が高度な架橋性(硬化 性)を実現できる。反応率が同じであっても、高いイソ シアネート基平均数の架橋性は優れている。

【0017】脂環族ジイソシアネートから誘導されるポ リイソシアネートは、ビウレット結合、ウレタン結合、 イソシアヌレート結合を含むことができる。イソシアヌ レート結合は耐熱性、耐候性に優れているので好まし い。前記ポリイソシアネートのイソシアネート基平均数 は 硬化性、粘度から2.5~4.0が好ましい。

【0018】本発明は、イソシアネート基平均数の高い ことに由来する硬化性の優れた脂肪族ジイソシアネート から誘導されるポリイソシアネートと塗膜硬度を向上さ せるための脂環族ジイソシアネートから誘導されるポリ イソシアネートを混合することにより、硬化性、硬度の 優れたポリイソシアネート組成物を見出すことにより完 成した。高いイソシアネート基平均数のポリイソシアネ ートは、ポリオールとの反応が進むに従い、イソシアネ 40 ート基の運動性が低下し、加えて高硬度成分であるIP DI由来のポリイソシアネートとの混合は、さらに運動 性を低下させ、反応性が劣ると予想されていたことを考 えると、本発明の組成物が硬化性、塗膜硬度に優れてい ることは、驚くべきことである。

【0019】前記脂肪族ジイソシアネートから誘導され るポリイソシアネートと脂環族ジイソシアネートから誘 導されるポリイソシアネートの質量混合割合は10/9 $0 \sim 90 / 10$ 、好ましくは $25 / 75 \sim 75 / 25$ で ある。この範囲が、硬化性と塗膜硬度のバランスが優れ 50

ている。ポリイソシアネートのイソシアネート基をブロ ック剤により常温不活性化し、熱硬化性硬化剤としても 使用できる。この場合のブロック剤としては、例えば、 アルコール系、アルキルフェノール系、フェノール系、 活性メチレン系、メルカプタン系、酸アミド系、酸イミ ド系、イミダゾール系、尿素系、オキシム系、アミン 系、イミド系、ピラゾール系化合物等があり、2種以上 を併用しても良い。

【0020】この様に調整された硬化剤組成物とポリオ 一ルを配合し、塗料組成物となる。このポリオールとし ては例えば、ポリエステルポリオール、アクリルポリオ ールなどがある。ポリエステルポリオールとしては前記 の高分子量ポリエステルポリオールなどがあり、アクリ ルポリオールとしては、例えば、アクリル酸-2-ヒド ロキシエチル、アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、 アクリル酸-2-ヒドロキシブチル等の活性水素を持つ アクリル酸エステル、またはグリセリンのアクリル酸モ ノエステルあるいはメタクリル酸モノエステル、トリメ チロールプロパンのアクリル酸モノエステルあるいはメ タクリル酸モノエステルの群から選ばれた単独または混 合物とアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル 酸イソプロピル、アクリル酸-n-ブチル、アクリル酸 - 2-エチルヘキシルなどのアクリル酸エステル、メタ クリル酸-2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸-2-ヒドロキシブ チル、メタクリル酸-3-ヒドロキシプロピル、メタク リル酸-4-ヒドロキシブチル等の活性水素を持つメタ クリル酸エステル、またはメタクリル酸メチル、メタク リル酸エチル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル 酸-n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル 酸-n-ヘキシル、メタクリル酸ラウリル等のメタクリ ル酸エステルの群から選ばれた単独または混合物とを必 須成分とし、

【0021】アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、 イタコン酸等の不飽和カルポン酸、アクリルアミド、N ーメチロールアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミ ド等の不飽和アミド、及びメタクリル酸グリシジル、ス チレン、ビニルトルエン、酢酸ビニル、アクリロニトリ ル、フマル酸ジブチル等のその他重合性モノマーの群か ら選ばれた単独または混合物の存在下、あるいは非存在 下において重合させて得られるアクリルポリオールが挙 げられる。

【0022】これらポリオールの物性は目的に応じ種々 選択しうるが、好ましくは数平均分子量700~50、 0 0 0 の有機溶剤溶解性または水溶性のものが使用で き、高固形分濃度達成のためには数平均分子量700~ 10,000がより好ましく、高固形分を優先する場合 は、数平均分子量700~5、000のものが更に好ま しい。また、上記平均分子量にこだわることなく、水酸 基を含有する被膜形成性樹脂の非水溶媒系分散体(いわ

7

ゆるノンアクアスディスパージョン、NAD) やカルボキシル基のアミン塩等の親水基を有する水溶体、水分散体(いわゆる水溶解型、エマルジョン、またはラテックス)も好適に用いられる。

【0023】これら主剤ポリオールの水酸基価は10~500mg KOH/g、ガラス転移温度(Tg)は-50℃~+80℃程度の範囲から選択されるのが好ましい。また、必要に応じて酸価を持つことができる。本発明のポリイソシアネート組成物とポリオールの混合は、ポリイソシアネート組成物のイソシアネート基とポリオールの水酸基の当量比率で決定される。前記イソシアネート基と水酸基の当量比率は5/1~1/5が好ましく、より好ましくは5/3~3/5、更に好ましくは5/4~4/5である。

【0024】上記の主剤ポリオール成分と硬化剤ポリイソシアネート成分に加え、必要に応じて有機溶剤等の媒体で希釈され2被型または1液型のウレタン系塗料組成物となる。これら塗料組成物は通常の、溶剤、塗料添加剤、例えば酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、硬化促進剤、粘性制御剤等を添加可能である。

【0025】溶剤としては例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソプチルケトン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸ーnープチル、酢酸セロソルブなどのエステル類、ブタノール、イソプロピルアルコールなど、アルコール類、トルエン、キシレン、シクロへキサンン、ミネラルスピリット、ナフサなどの炭化水素類などの大力のできる。これらの溶剤は単独で用いてもよく、2種ソフェノール、ホスファイト等、紫外線吸収剤、例えばヒンダードフリール、ベンゾフェノン等、光安定剤例えばは、カルボン酸等の有機金属化合物、アミン化合物、粘性制御人が大口を添加してもよい。

【0026】これらの塗料組成物は顔料を含むベースコート塗膜上に塗装される、特に新車トップコートクリアとして有効である。このベースコート塗膜を形成するベースコート塗料組成物は酸化チタン、カーボンブラック等の無機またはインジゴ、キナクリドン等の有機着色の無機またはインジゴ、キナクリドン等の有機着形成樹脂としては例えばアクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ボリエーテル樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂等の単独または混合物から構成され、硬化剤としては例えばメラミン系硬化剤、(ブロック)ポリイソシアネートベースコート層の水系化が進行しているが、本発明の塗料組成物はこの水性ベースコート上への塗装にも、硬化性、硬度に優れるため、好適に対応可能であり優れた実施態様といえる。50

[0027]

【発明の実施の形態】以下に、実施例に基づいて本発明 を更に詳細に説明するが、本発明は、以下の実施例に限 定されるものではない。部はすべて質量部である。

(数平均分子量の測定) 数平均分子量は下記の装置を用いたゲルパーミエーションクロマトグラフ(以下GPCという)測定によるポリスチレン基準の数平均分子量である。

装置:東ソー(株) HLC-802A カラム:東ソー(株) G1000HXL×1本 G2000HXL×1本 G3000HXL×1本

キャリアー: テトラハイドロフラン

検出方法:示差屈折計

【0028】(未反応モノマー濃度)前記GPC測定で得られる未反応ジイソシアネート相当の分子量(例えばHDIであれば168)のピークの濃度をその面積%で表した。

(粘度の測定) E型粘度計(トキメック社製VISCO NIC ED型)を用いて、25℃で測定した。

(塗膜硬度測定)ケーニッヒ硬度をBYK Chemie社Pendulum Hardness Testerを用いて20℃で測定した。50未満を×、50以上70未満をを○、70以上を◎として表した。

【0029】(ゲル分率) 硬化塗膜を、アセトン中に20℃、24時間浸漬後、未溶解部分質量の浸漬前質量に対する値を計算し、80%未満の場合は×、80%以上90%未満の場合は○、90%以上の場合は○で表した。

0 [0030]

20

【製造例1】 (本発明実施例に用いる脂肪族ポリイソ シアネートの製造) 攪拌機、温度計、環流冷却管、窒素 吹き込み管を取り付けた4ツロフラスコ内を窒素雰囲気 にし、HDI 600部、3価アルコールであるポリエ ステルポリオール(ダイセル化学の商品名「プラクセル 303」数平均分子量300)60部を仕込み、撹拌下 反応器内温度を90℃で1時間保持した。その後反応器 内反応液温度60℃に保持し、環状3量体化触媒テトラ メチルアンモニウムカプリエートを0.03部添加し た。収率が63wt%になった時点で、リン酸添加し反 応を停止した。反応液を濾過した後、薄膜蒸留器で未反 応ジイソシアネートを除去した。得られたポリイソシア ネート25℃における粘度は31000mPa·s、イ ソシアネート基濃度は17.5wt%、、未反応モノマ ー濃度 0. 3 w t % であった。数平均分子量は 1 8 2 0 であり、イソシアネート基平均数は7.6であった。

[0031]

【製造例2】 (比較例に用いる脂肪族ポリイソシアネートの製造) 機拌機、温度計、環流冷却管、窒素吹き込 50 み管を取り付けた4ツロフラスコ内を窒素雰囲気にし、

10

HDI 600部を仕込み、撹拌下反応器内温度を60 ℃に保持し、環状3量体化触媒テトラメチルアンモニウムカプリエートを0.06部添加した。収率が20wt %になった時点で、リン酸添加し反応を停止した。反応 液を濾過した後、薄膜蒸留器で未反応ジイソシアネート を除去した。得られたポリイソシアネート25℃における 粘度は1350mPa·s、イソシアネート基濃度は 23.2wt%、、未反応モノマー濃度0.3wt%で あった。数平均分子量は580であり、イソシアネート 基平均数は3.2であった。

[0032]

【実施例1】製造例1のポリイソシアネート21部とIPDI系イソシアヌレート型ポリイソシアネート(クレアノバ社の商品名 VESTANATE T1890 E、樹脂分濃度70wt%、樹脂分イソシアネート基濃度17.1wt%、イソシアネート基平均数3.2)30部を混合した。更にアクリルポリオール(AKZON*

* OBEL社のSetalux1767、樹脂分濃度65 wt%、樹脂分水酸基価150KOHmg/g)100 部、溶剤ソルベッソ100(エクソン化学の商品名)6 3部を添加し、樹脂濃度50wt%した。アプリケーターによりポリプロピレン板およびガラス板状に乾燥膜厚50μmになるように塗装した。室温で20分セッティング後、オーブン中で80℃、30分間焼き付けた。ゲル分率は○、硬度は◎であった。結果を表1に示す。

[0033]

【実施例2~3】表1に示す以外は実施例1と同様に行った。結果を表1に示す。

[0034]

【比較例1~3】表1に示す以外は実施例1と同様に行った。結果を表1に示す。

[0035]

【表1】

	ポリイソシアネート組成物		硬化性 ゲル分率	盆膜硬度
•	脂肪族ポリイソ シアネート	脂環族ポリイソ シアネート		
実施例1	製造例1 21部	T1890E 30部	0	0
2	製造例1 31部	T1890E 15部	0	0
3	製造例1 11部	T1890E 46部	0	•
比較例1	製造例1 41部	なし	0	×
2	なし	T1890E 61部	×	0
3	製造例2 10部	T1890E 43部	×	0

【0036】 【発明の効果】本発明により、優れた硬化性、塗膜硬 度、耐酸性を実現しうる硬化剤組成物およびこれを用いた塗料組成物を提供できる。

n

フロントページの続き

F 夕一ム(参考) 4J034 CA01 CA04 CA05 CB03 CB04 CC03 CC27 CC28 CC37 CC45 CC52 CC62 DA01 DF01 DF20 DF22 DF24 DG03 DG04 DG05 DG15 DG16 HA01 HA07 HC03 HC17 HC22 HC46 HC52 HC61 HC64 HC67 HC71 HC73 JA42 KB03 KC02 KC08 KC17 KC18 KD02 KD04 KD12 QB14 RA07 4J038 DG051 DG111 DG191 DG271 DG272 DG281 DG282 DG301 KA06 MA10 MA14 NA04 NA11

PA19 PB07 PC08